

N^o D'ORDRE :

650.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. P. PETIT,

Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé des Sciences physiques,
Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS AZOTÉS DE LA SÉRIE
AROMATIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 mars 1889, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

650

THÈSES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

GRADÉ DE DOCTEUR EN SCIENCES MATHÉMATIQUES

PAR M. P. P. P.

1. THÈSE. — Mémoire sur les courbes algébriques.

2. THÈSE. — Mémoire sur les surfaces algébriques.

Reçues le 10 Mars 1888, devant la Commission d'examen.

M. P. P. P.

1888

1888

LAUTHIERVILLE, 10, rue de la Harpe, Paris.

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

1888

N° D'ORDRE :

650.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. P. PETIT,

Ancien Élève de l'École Normale, Agrégé des Sciences physiques,
Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS AZOTÉS DE LA SÉRIE
AROMATIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7^e mars 1889, devant la Commission d'examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
DOYEN	HÉBERT, Professeur.....	Géologie.
PROFESSEURS HONORAIRES	PASTEUR. DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
PROFESSEURS	APPELL.....	Mécanique rationnelle.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique physique et expé- rimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabilités, Phy- sique mathématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRÉ.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	WOLF.....	Physique céleste.
PROFESSEURS ADJOINTS	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physio- logie comparée.
	JOLY.....	Chimie.
SECRÉTAIRE	PHILIPPON.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR, MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

P. PETIT.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554031_0057

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

QUELQUES COMPOSÉS AZOTÉS

DE LA

SÉRIE AROMATIQUE.

INTRODUCTION.

J'ai entrepris l'étude de la chaleur de formation des amines de la série aromatique et des composés azoïques liés intimement aux amines par leur génération et leurs métamorphoses. Cette étude embrasse en même temps l'examen des nombreux isomères qui se présentent parmi les amines, et des transpositions moléculaires que l'on observe dans les composés hydrazoïques. On peut en déduire une mesure du travail des forces mises en jeu, et essayer de découvrir une relation entre la grandeur de ce travail et la production prédominante d'un composé déterminé aux dépens de ses isomères; or ce travail est, comme on le sait, mesuré par les quantités de chaleur, qui seules peuvent actuellement nous renseigner sur l'effort développé dans les actions chimiques.

Les chaleurs de formation et de métamorphose des composés organiques peuvent être mesurées soit directement, soit par la détermination de la chaleur de combustion,

P.

I

ainsi que M. Berthelot l'a établi il y a vingt-cinq ans. Ce procédé indirect a acquis une extrême précision et est devenu d'une application très simple par l'emploi de la bombe calorimétrique.

Dans la première Partie de ce travail, je donnerai les chaleurs de combustion et de formation d'un certain nombre de composés; j'en déduirai les relations thermiques qui caractérisent leur génération et leurs principales transformations.

Voici la liste des composés dont j'ai déterminé la chaleur de combustion :

Aniline	$C^{12}H^7Az$	$C^6H^5 - AzH^2$
Toluidine (ortho).....	$C^{14}H^9Az$	$C^6H_{(1)}^3 - C^6H^4 - AzH_{(2)}^2$
Toluidine (méta).....	$C^{14}H^9Az$	$C^6H_{(1)}^3 - C^6H^4 - AzH_{(3)}^2$
Toluidine (para)	$C^{14}H^9Az$	$C^6H^3 - C^6H^4 - AzH_{(4)}^2$
Méthylaniline (mono)..	$C^{14}H^9Az$	$C^6H^5 - AzH(C^6H^3)$
Benzylamine (mono)...	$C^{14}H^9Az$	$C^6H^5 - C^6H^2 - AzH^2$
Azoxybenzol.....	$C^{24}H^{10}Az^2O^2$	$\left\{ \begin{array}{l} C^6H^5 - Az - Az - C^6H^5 \\ \quad \quad \quad \searrow \quad \swarrow \\ \quad \quad \quad O \end{array} \right.$
Azobenzol	$C^{24}H^{10}Az^2$	$C^6H^5 - Az = Az - C^6H^5$
Hydrazobenzol.....	$C^{24}H^{12}Az^2$	$\left\{ \begin{array}{l} AzH - C^6H^5 \\ \\ AzH - C^6H^5 \end{array} \right.$
Phénylhydrazine	$C^{12}H^8Az^2$	$\left\{ \begin{array}{l} AzH - C^6H^5 \\ \\ AzH^2 \end{array} \right.$
Benzidine	$C^{24}H^{12}Az^2$	$(1) \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4 - AzH_{(4)}^2 \\ \\ C^6H^4 - AzH_{(4)}^2 \end{array} \right.$
Diphényline.....	$C^{24}H^{12}Az^2$	$(1) \left\{ \begin{array}{l} C^6H^4 - AzH_{(2)}^2 \\ \\ C^6H^4 - AzH_{(4)}^2 \end{array} \right.$

Dans une deuxième Partie, je détermine directement la chaleur dégagée par la transformation de la nitrobenzine

en aniline, et de l'azobenzol ou de l'azoxybenzol en hydrazobenzol, sous l'influence d'une dissolution de protochlorure de chrome; les nombres ainsi obtenus par voie directe servent de contrôle aux valeurs tirées des chaleurs de combustion.

Ce Travail a été effectué au Collège de France, dans le laboratoire de M. Berthelot et d'après ses bienveillants conseils. Qu'il me soit permis de témoigner ici à ce maître illustre l'expression de ma profonde reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHALEURS DE COMBUSTION.

La détermination des chaleurs de combustion a été effectuée à l'aide de la bombe calorimétrique; l'emploi de cet appareil, imaginé par M. Berthelot, permet d'atteindre une grande précision et s'applique à tous les corps, quel que soit leur état physique. Le principe de la méthode consiste, comme on le sait, à brûler un poids connu de la substance dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères et à mesurer la chaleur dégagée par cette combustion, effectuée à volume constant.

On déduit de l'expérience même la chaleur de combustion Q' de 1^{er} de matière à volume constant. Pour passer à la chaleur de combustion sous pression constante, et à la même température voisine de 15°, Q , on emploie la formule ⁽¹⁾

$$Q = Q' + 0,5424(n - n'),$$

n désignant le nombre de molécules gazeuses comprises dans le système initial (matière et oxygène théoriquement nécessaire à la combustion complète), n' étant le nombre

(1) BERTHELOT, *Mécanique chimique*, t. I, p. 115.

de molécules d'acide carbonique et d'azote produites par la combustion.

Dans le cas où les substances à étudier sont solides, on leur donne, par la compression dans un moule d'acier, la forme de pastilles.

Pour les liquides, M. Berthelot avait indiqué l'emploi d'ampoules, elles-mêmes combustibles, et d'une matière telle que la correction à apporter de ce chef fût aussi petite que possible. J'ai expérimenté diverses substances que je supposais devoir remplir ces conditions, entre autres le caoutchouc et la gélatine. Le caoutchouc, aussi mince qu'il a été possible de l'obtenir, aurait nécessité une correction d'environ $\frac{1}{4}$. 0^{gr}, 14, dans les conditions les plus favorables, donnaient un dégagement de chaleur de plus de 1^{Cal} (kilogr. - degré).

Quant à la gélatine, je n'ai pu me procurer que des capsules de dimensions et de poids trop considérables. J'ai alors eu l'idée de m'adresser au collodion, matière résistant suffisamment aux agents chimiques, et qui pouvait, au besoin, servir d'amorce aux liquides difficilement inflammables. J'ai réussi à confectionner moi-même des ampoules en collodion, munies d'un étranglement que l'on ferme, une fois le liquide introduit, à l'aide d'un fil de platine. On n'a pas à craindre ainsi les pertes par évaporation ni l'altération par l'air; de plus, le corps à brûler n'est en contact avec l'oxygène comprimé qu'au moment de la combustion. C'est un avantage considérable pour les matières aisément oxydables.

Les ampoules ont un poids moyen de 0^{gr}, 015 et leur combustion nécessite une correction d'environ $\frac{1}{200}$. J'ai déterminé la chaleur de combustion de ces enveloppes. En brûlant dans la bombe un certain nombre d'ampoules, j'ai trouvé en moyenne 2^{Cal}, 272 pour 1^{gr} de matière.

Après la combustion, on titre l'acide nitrique formé avec une solution alcaline faible (1^{éq} = 20^{lit}); la quantité

d'acide est indépendante de la matière brûlée, elle reste la même que la substance soit azotée ou non : elle dépend seulement de la façon dont le remplissage a été effectué et de la plus ou moins grande masse d'air laissée dans l'appareil et dans les tubes qui amènent l'oxygène. Le poids d'acide nitrique n'a jamais dépassé $\frac{4}{2000}$ d'équivalent, soit 0^{gr},031; la correction thermique n'a, par suite, jamais été supérieure à 0^{Cal},007, soit $\frac{4}{700}$. On sait en effet, d'après les mesures de M. Berthelot, que



Je passe maintenant au détail des expériences.

CHAPITRE I.

ANILINE ET BASES HOMOLOGUES.



L'aniline a été rectifiée jusqu'à ce qu'elle passât incolore à la distillation, dans l'intervalle d'un demi-degré.

On a vérifié, à l'aide des procédés si sensibles de M. Rosensstiehl, qu'elle ne contenait pas d'orthotoluidine. Enfin, on l'a analysée.

La combustion dans la bombe calorimétrique a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
0,6157	+ 8,786 ^{Cal}
0,5696	+ 8,792
0,6213	+ 8,823
Moyenne.....	+ 8,794

Chaleur de combustion de 1 ^{éq} à volume constant.....	+ 817 ^{Cal} ,8
Chaleur de combustion de 1 ^{éq} à pression constante.....	+ 818 ^{Cal} ,5

On en déduit



La chaleur de combustion de l'aniline a été déterminée antérieurement à ces expériences par M. Thomsen ⁽¹⁾ et par M. Ramsay ⁽²⁾.

M. Thomsen a opéré avec son brûleur universel, la matière étant supposée à l'état de vapeur et à 18°; il a obtenu le nombre 838^{Cal},5 à volume constant. Pour que cette valeur concorde avec celle que je présente, 817^{Cal},8, il faut admettre que la chaleur de volatilisation de l'aniline est voisine de 20^{Cal} par équivalent. Ce nombre semble tout d'abord exagéré; en effet, la chaleur de volatilisation des composés organiques étudiés jusqu'ici est voisine de 8^{Cal} en moyenne. Les seuls corps qui aient une chaleur de vaporisation plus considérable, et se rapprochant de 20^{Cal}, sont l'hydrate et l'alcoolate de chloral.

D'ailleurs, l'appareil de M. Thomsen présente des causes d'erreurs beaucoup plus nombreuses que la bombe calorimétrique. Les corrections à faire avec la méthode de M. Thomsen s'élèvent, de son propre aveu, à $\frac{4}{100}$, tandis que dans la méthode indiquée elles n'atteignent pas $\frac{4}{40}$. Enfin, j'ai trouvé pour la chaleur de formation de l'aniline, en réduisant directement la nitrobenzine, un nombre s'écartant très peu de celui que je déduis de la chaleur de combustion.

Ces diverses considérations me font donner la préférence au nombre que j'ai fourni plus haut. Toutefois, pour rendre entièrement comparable la valeur trouvée par M. Thomsen, et pour évaluer l'écart entre nos deux résultats, j'ai déterminé la chaleur de volatilisation de l'aniline à l'aide de l'appareil si commode imaginé par M. Berthelot (*Mécanique chimique*, t. I, p. 288).

⁽¹⁾ *Thermoch. Untersuchungen*, IV. Band.

⁽²⁾ RAMSAY, *Chem. Society*, [35], p. 696.

Il m'a fallu préalablement mesurer la chaleur spécifique de l'aniline, ce que j'ai fait au moyen d'un petit flacon de platine, par la méthode de M. Berthelot. J'ai trouvé en moyenne, comme chaleur spécifique de l'aniline entre 12° et 150°,

$$c = 0,464.$$

J'ai déduit de là la chaleur de volatilisation de l'aniline; trois expériences m'ont donné, pour 1^{gr}, les nombres

$$94^{\text{Cal}}, 3, \quad 92^{\text{Cal}}, 2, \quad 93^{\text{Cal}}, 2,$$

soit, en moyenne, $93^{\text{Cal}}, 3$ et, pour 1^{éq}, $8^{\text{Cal}}, 6$.

En tenant compte de cette valeur, on trouve que la chaleur de combustion de l'aniline, à l'état de vapeur et à volume constant, est de $826^{\text{Cal}}, 4$. Ce nombre diffère de celui de M. Thomsen par $12^{\text{Cal}}, 1$, soit 1,5 pour 100 environ en moins.

M. Ramsay a également déterminé la chaleur de combustion de l'aniline; il a employé un procédé fort compliqué, nécessitant une multitude de corrections, la plupart tout à fait aléatoires. Je ne citerai que pour mémoire le nombre singulier qu'il a déduit de ses expériences, comme chaleur de formation à partir des éléments, $+ 254^{\text{Cal}}$.

Nous avons vu que l'aniline était formée, à partir des éléments, avec absorption de chaleur. Nous trouverons, au contraire, un phénomène thermique positif en partant du phénol et de l'ammoniaque et arrivant à l'aniline, avec élimination d'eau,



Si l'on prend le phénol liquide et l'aniline gazeuse, le dégagement de chaleur se réduit



nombre tout à fait comparable à celui qui correspond à la

formation de l'éthylamine dans des conditions analogues.

On trouve en effet



Ceci établit une analogie entre le phénol ordinaire et les alcools primaires, puisque la substitution de l'ammoniaque aux éléments de l'eau dans leurs molécules donne lieu à un même dégagement de chaleur.

Toluidines : C¹⁴H⁹Az.

1° *Modification para* $\text{CH}_{(4)}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}_{(4)}^2$. — La paratoluidine solide a été purifiée par des cristallisations à l'alcool, distillée, puis recristallisée une dernière fois; elle a été analysée.

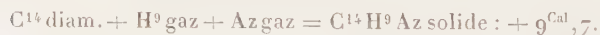
La combustion dans la bombe s'effectue sans difficultés et donne les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{er} .	
	^{Cal}	
0,6286.....	+ 8,963	
0,4953.....	+ 8,951	
0,7862.....	+ 8,942	
Moyenne.....	+ 8,952	

Chaleur de combustion de 1^{eq} à volume constant. - 957^{Cal}, 86

Chaleur de combustion de 1^{eq} à pression constante..... + 958^{Cal}, 8

Par suite, la chaleur de formation sera donnée par l'équation



La chaleur de fusion a été déterminée par M. Petterssen; d'après ses mesures, elle est de 3^{Cal}, 88; par consé-

quent, la chaleur de formation de la base supposée liquide serait, à partir des éléments, de $+ 5^{\text{Cal}}, 82$.

2° *Modification ortho* $\text{CH}_{(1)}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}_{(2)}^2$. — Cette substance avait été préparée autrefois par M. Rosenstiehl. Je l'ai seulement rectifiée pour éliminer les matières résineuses qui brunissaient le liquide. On a ainsi obtenu une matière incolore, passant à point fixe à la distillation. L'analyse a constaté la pureté du produit.

La combustion donne les nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr.}
	Cal
0,4135.	$+ 9,013$
0,5614.	$+ 9,018$
0,4554.	$+ 8,990$
Moyenne.	$+ 9,007$
Chaleur de combustion de 1 ^{cc} à volume constant.	$+ 963^{\text{Cal}}, 5$
Chaleur de combustion de 1 ^{cc} à pression constante.	$+ 964^{\text{Cal}}, 7$

Chaleur de formation depuis les éléments :

$$\text{C}^{14}\text{diam.} + \text{H}^9\text{gaz} + \text{Az gaz} = \text{C}^{14}\text{H}^9\text{Az liquide} : + 3^{\text{Cal}}, 8.$$

3° *Modification méta* $\text{CH}_{(1)}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{AzH}_{(3)}^2$. — Cette base a été préparée par la méthode de Widman ⁽¹⁾, en partant du dérivé méthanitré de l'aldéhyde benzylique. Le PCl^5 transforme ce produit en chlorure de benzylidène nitré, que l'on purifie par cristallisations dans l'alcool et que l'on réduit en solution alcoolique par le zinc et l'acide chlorhydrique en grand excès. Cette réduction, qui ne peut s'effectuer que sur de petites quantités de matière à la fois, exige une grande attention, car la moindre élévation de température amène la destruction de la base que l'on veut préparer.

(1) WIDMAN, *Ber. deuts. chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 676.

La base que l'on obtient souillée par de l'eau est séchée sur de la potasse récemment fondue, puis redistillée. Elle passe incolore à 197° (corrigé). L'analyse a fourni les résultats suivants en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C	78,4	78,5
H	8,6	8,4
Az	13,3	13,08

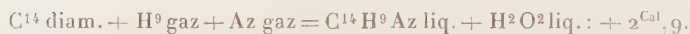
Dans la bombe, trois expériences ont donné :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{re} .
	Cal
0,7264	+ 9,012
0,4827	+ 9,023
0,5672	+ 9,015

Chaleur de combustion de 1^{er} à volume constant. - 961^{Cal},6

Chaleur de combustion de 1^{er} à pression constante. + 965^{Cal},6

Chaleur de formation depuis les éléments :



Les chaleurs de combustion des trois isomères, rapportées à l'état liquide, sont très peu différentes; à peine les écarts dépassent-ils les erreurs possibles d'expérience. Cette remarque a déjà été faite en diverses circonstances par M. Berthelot pour les corps isomères de même fonction, notamment pour les carbures dérivés de l'éthylène et pour les acides oxybenzoïques ⁽¹⁾.

Tout au plus peut-on admettre que la chaleur de combustion du dérivé para est moindre que celle des deux autres, mais ce ne sont point là des différences qui permet-

⁽¹⁾ *Bull. de la Société chimique*, 2^e série, t. XXVIII, p. 530.

tent d'espérer la transformation de l'un des isomères en un autre. Les molécules des trois bases constituent, si l'on veut, des édifices très peu différents, mais d'une égale stabilité.

La différence entre la chaleur de combustion moyenne des toluidines et celle de l'aniline est de 146^{Cal} ; elle représente la chaleur de combustion du groupe C^2H^2 dans les amines. Cette valeur est voisine de celles qui ont été obtenues pour d'autres fonctions (154 pour les alcools primaires).

Quant à la formation des toluidines à partir de l'ammoniaque et des crésols correspondants, elle s'effectue avec dégagement de chaleur. Les données thermiques directes manquent, il est vrai, pour ces crésols; mais on peut admettre que leurs chaleurs de combustion sont voisines et différent de celles du phénol d'environ 154^{Cal} , chiffre moyen répondant à une substitution méthylée. Par exemple, pour l'orthotoluidine, on aura



Monobenzylamine : $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{Az}$; $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{AzH}^2$.

La base avait été fournie par Kablbaum. Elle fut rectifiée et recueillie dans un flacon contenant des bâtons de potasse récemment fondue. J'ai vérifié la pureté du produit par une analyse et un titrage acidimétrique, en employant la phénol-phthaléine comme indicateur.

La combustion a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de $1^{\text{gr.}}$, Cal
0,5047.....	+ 9,079
0,7549.....	+ 9,014
0,7641.....	+ 9,037
Moyenne.....	+ 9,043

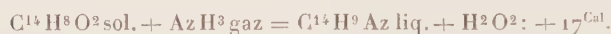
Chaleur de combustion de 1 ^{eq} à volume constant.....	+ 967 ^{Cal} ,6
Chaleur de combustion de 1 ^{eq} à pression constante.....	+ 968 ^{Cal} ,6

et chaleur de formation depuis les éléments :



A partir des éléments, la formation de la benzylamine donne lieu à un dégagement de chaleur négligeable.

En admettant, pour l'alcool benzylique, la même chaleur de combustion que pour le crésol isomère, on peut évaluer le phénomène thermique qui accompagne la formation de la benzylamine, à partir de l'alcool et de l'ammoniaque avec élimination d'eau,



Monométhylaniline : $C^{14} H^9 Az$; $C^6 H^5 - Az H (C^6 H^3)$.

Je dois à l'obligeance de M. Ch. Girard un échantillon de monométhylaniline, préparé par M. Noëling en réduisant le dérivé nitrosé de cette base. Une simple rectification a fourni un produit incolore passant à point fixe, 190°, 5, et dont l'analyse a vérifié la pureté.

La combustion dans la bombe a fourni les résultats suivants :

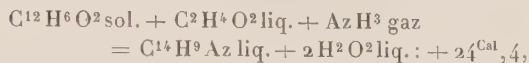
Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
	Cal
0,5887.....	+ 9,080
0,7719.....	+ 9,107
0,5029.....	+ 9,096
Moyenne.....	+ 9,094

Chaleur de combustion de 1 ^{eq} à volume constant.....	+ 973 ^{Cal} ,06
Chaleur de combustion de 1 ^{eq} à pression constante.....	+ 974 ^{Cal}

On en déduit, pour la chaleur de formation à partir des éléments :



Nous pouvons considérer la monométhylaniline comme dérivant soit du phénol, de l'alcool méthylique et de l'ammoniaque,



soit de l'aniline et de l'alcool méthylique, avec élimination d'eau,



Ces deux modes de formation sont exothermiques.

Nous pouvons faire diverses remarques relativement aux nombres qui viennent d'être donnés.

On sait que, sous l'influence de la chaleur, à 360° en tubes scellés, les sels de monométhylaniline sont transformés en sels correspondants de toluidine ⁽¹⁾. Considérons, en particulier, le chlorhydrate qui fournit du chlorhydrate de paratoluidine. Cette transposition moléculaire dégage de la chaleur; en effet, la transformation de la monométhylaniline en paratoluidine est exothermique d'après l'équation



d'autre part, on connaît la chaleur de formation des chlorhydrates dissous



(1) HOFMANN, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 742.

En tenant compte de la chaleur de fusion de la paratoluidine et supposant, ce qui est probable d'après les analogies, que la dissolution des deux sels absorbe la même quantité de chaleur, $-3^{\text{Cal}},5$, on voit que la transformation du chlorhydrate de méthylaniline solide en chlorhydrate de paratoluidine solide correspond à un dégagement de chaleur de $+13^{\text{Cal}}$.

Nous pouvons remarquer que le produit de la transposition moléculaire correspond au plus grand dégagement de chaleur possible; il est notablement supérieur à celui que fourniraient les deux toluidines liquides et presque double du nombre qui serait donné par la benzylamine isomère.

La transformation isomérique que nous venons d'étudier pour le chlorhydrate se produit également pour l'iodhydrate de monométhylaniline et dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire en tube scellé à 330° - 350° ; mais le produit de la transposition n'est plus le même: on obtient une toluidine liquide, probablement l'ortho, qui accompagne généralement la para, dans les réactions où prennent naissance des toluidines. Les données thermiques directes nous manquent pour étudier cette transformation, mais il semble qu'on n'en doive pas chercher la raison dans un dégagement de chaleur plus considérable pour l'iodhydrate d'orthotoluidine que pour le sel correspondant de paratoluidine; on sait, en effet, que l'union d'un même corps avec des métamères proprement dits donne lieu à des phénomènes thermiques presque identiques. C'est ce que MM. Berthelot et Werner ont reconnu pour les acides oxybenzoïques ⁽¹⁾, et M. Louguinine pour les anilines chlorées ⁽²⁾.

(1) BERTHELOT et WERNER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, VII, p. 145.

(2) LOUGUININE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XVII, p. 238.

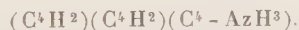
La transformation de la méthylaniline en toluidine s'effectue seulement en vase clos et à une température élevée; mais ces difficultés n'ont rien de surprenant, si l'on observe que la méthylaniline est un corps très stable, doué d'une individualité chimique bien nette et qui, après la transformation, conserve la même fonction; les deux bases ont des points d'ébullition voisins et des densités presque identiques; enfin leur constitution est tout à fait analogue, puisqu'on peut les dériver toutes deux du phénol, de l'alcool méthylique et de l'ammoniaque avec élimination d'eau.

Nous verrons plus loin une transposition moléculaire d'un autre genre, donnant lieu à un composé plus stable et de fonction différente. Aussi la transformation s'effectuera-t-elle à la température ordinaire et avec un grand dégagement de chaleur.

D'après les considérations que je viens d'exposer, il semble qu'une substitution méthylée corresponde à un travail moléculaire différent, suivant la position qu'elle occupe. Représentons, en effet, la benzine par la formule déduite de sa formation synthétique :



L'aniline sera représentée par

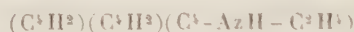


Nous pouvons obtenir la toluidine, en remplaçant dans une des molécules d'acétylène H^2 par C^2H^4 ,



Cette substitution, les deux composés étant supposés liquides, accroît la chaleur de combustion de 144^{Cal} . C'est un nombre très voisin de celui, 148^{Cal} , qui a été obtenu par M. Berthelot pour passer de l'acétylène à l'allylène par substitution de 4^{vol} de formène à 4^{vol} d'hydrogène.

Pour la méthylaniline, nous substituerons 4^{vol} de C²H³ à 4^{vol} d'hydrogène, pris dans AzH³, ce qui donne



et la chaleur de combustion croît de 155^{Cal}.

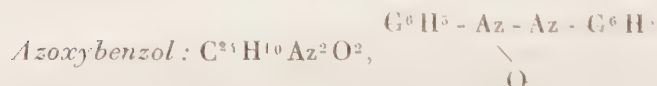
Comparée à la formation de la paratoluidine, dans les conditions indiquées, la production de la méthylaniline donne lieu à une accumulation d'énergie qui, au moment de la combustion, se traduit par un dégagement de chaleur de 11^{Cal}.

On peut en conclure que l'introduction du méthane dans un groupe déjà substitué est un phénomène moins exothermique que la substitution méthylée dans le noyau phénylique.

On peut rapprocher ce fait de l'affaiblissement de la fonction basique observé par M. L. Vignon (1) en passant de l'aniline à la méthylaniline.

CHAPITRE II.

COMPOSÉS AZOÏQUES DÉRIVÉS DE L'ANILINE ET HYDRAZINES.



Le produit préparé par l'action de la potasse alcoolique sur la nitrobenzine a été cristallisé dans la benzine; on a ensuite détruit les matières résineuses par quelques bulles de chlore dans la solution alcoolique.

L'analyse de la matière a donné en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.	72,67	72,72
H.	5,18	5,05
Az.	14,3	14,10

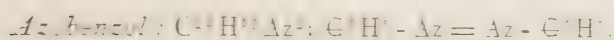
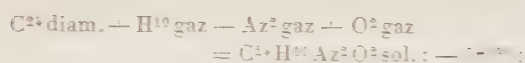
(1) L. VIGNON, *Bulletin de la Société chimique*, août 1888.

La combustion effectuée dans la bombe calorimétrique a conduit aux nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
	Cal.
0,617.....	— 7,716
0,6090.....	— 7,704
0,6087.....	— 7,735
Moyenne.....	— 7,745

Chaleur de combustion de 1 ^{gr} à volume constant.....	— 1529 ^{Cal} ,5
Chaleur de combustion de 1 ^{gr} à pression constante.....	— 1530 ^{Cal} ,1

Chaleur de formation à partir des éléments :



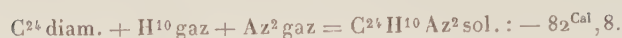
Le produit fourni par Kahlbaum a été purifié par plusieurs cristallisations à l'alcool et analysé.

La combustion a fourni les résultats suivants :

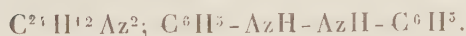
Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
	Cal.
0,7517.....	— 8,529
0,6080.....	— 8,544
0,7414.....	— 8,559
Moyenne.....	— 8,544

Chaleur de combustion de 1 ^{gr} à volume constant.....	— 1555 ^{Cal} ,1
Chaleur de combustion de 1 ^{gr} à pression constante.....	— 1555 ^{Cal} ,8
P.	

Chaleur de formation à partir des éléments :



Hydrazobenzol :



Le corps a été obtenu par la réaction d'Hofmann, en réduisant l'azobenzol en solution ammoniacale alcoolique par l'hydrogène sulfuré. Lorsque la solution alcoolique employée est saturée d'azobenzol, des cristaux d'hydrazobenzol se déposent à la fin de l'opération, leur solubilité dans l'alcool étant plus faible. Ces cristaux ont été redissous dans l'alcool étendu d'eau, et les nouveaux cristaux séchés dans le vide sur des plaques poreuses pour éviter l'oxydation.

Le produit employé était en cristaux tout à fait incolores; l'analyse donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	78,2	78,2
H.....	6,70	6,50
Az.....	15,3	15,2

La combustion de l'hydrazobenzol dans la bombe calorimétrique présente une particularité que je dois signaler. On ne peut introduire l'hydrazobenzol à nu dans la bombe. Ce corps, facilement altérable au contact de l'oxygène comprimé, se transforme superficiellement en azobenzol et eau; c'est ce que l'on constate en ouvrant la bombe avant de provoquer la combustion : la pastille d'hydrazobenzol est devenue rouge à la surface. On écarte cette difficulté en enveloppant la pastille une fois faite dans une ampoule de collodion que l'on ferme hermétiquement par un fil de platine. Aucune altération de la matière ne se produit plus. On obtient alors les nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{er} .
	Cal
0,6314.....	+ 8,683
0,6869.....	+ 8,697
0,5463.....	+ 8,675
Moyenne.....	+ 8,685

Chaleur de combustion de 1^{er} à volume

constant..... + 1598^{Cal}

Chaleur de combustion de 1^{er} à pression

constante..... + 1599^{Cal}, 1

Chaleur de combustion depuis les éléments :

$C^{24} \text{ diam.} + H^{12} \text{ gaz} + Az^2 \text{ gaz} = C^{24} H^{12} Az^2 \text{ sol.} : - 57^{\text{Cal}}, 1.$

Les composés azoïques de l'aniline présentent entre eux un certain nombre de relations que je vais étudier au point de vue thermique :

1° Tous trois sont formés avec une énorme absorption de chaleur, ce qui explique leur décomposition très facile avec dégagement d'azote; la destruction est souvent explosive. Ces nombres sont à rapprocher de la valeur obtenue par M. L. Vignon (1) pour la formation du chlorure de diazobenzol à partir des éléments, — 48^{cal}.

2° Les composés azoïques dérivés de l'aniline peuvent être obtenus à l'aide de l'aniline, du phénol ou de la benzine et d'un dérivé simple de l'azote, avec élimination d'eau et par des réactions exothermiques :

$C^{12} H^7 Az \text{ liq.} + C^{12} H^6 O^2 \text{ sol.} + Az O^4 H \text{ étendu}$	Cal
$= C^{24} H^{10} Az^2 O^2 \text{ sol.}$	+ 28,6
$C^{12} H^7 Az \text{ liq.} + C^{12} H^6 \text{ liq.} + Az O^4 H \text{ étendu}$	
$= C^{24} H^{10} Az^2 \text{ sol.}$	+ 42,9
$C^{12} H^7 Az \text{ liq.} + C^{12} H^6 O^2 \text{ sol.} + Az H^3 O^2 \text{ étendu}$	
$= C^{24} H^{12} Az^2 \text{ sol.}$	+ 40,5

(1) L. VIGNON, *Bulletin de la Société chimique*, 1888, t. I, p. 910.

La production de l'azobenzol par l'aniline et la nitrosobenzine a été réalisée par Baeyer (¹).

Ces azoïques peuvent donc être considérés comme des composés ternaires; ils répondent à une condensation bien différente de celle de l'aniline ou de la nitrobenzine.

3° Si nous considérons, d'une part, les composés simples de l'azote, d'autre part, la nitrobenzine, la nitrosobenzine, l'aniline et les azoïques qui en dérivent, nous obtenons deux séries de corps ayant entre eux les mêmes relations de composition. On a écrit les formules des composés rapportées à 4^{vol}, et les chaleurs de formation à la droite de chaque corps :

I.		II.	
Az O ⁴	— ^{Cal} 2,6	C ¹² H ⁵ Az O ⁴ ..	+ ^{Cal} 4,2
Az O ²	— 21,6	C ¹² H ⁵ Az O ² ..	»
Az ² O ²	— 20,6	C ²⁴ H ¹⁰ Az ² O ² ..	— 57,1
»	»	C ²⁴ H ¹⁰ Az ²	— 82,8
Az ² H ³	»	C ²⁴ H ¹² Az ²	— 57,1
Az H ³	+ 12,2	C ¹² H ⁷ Az.	— 13

La série II présente, au point de vue des chaleurs de formation, une marche remarquable. Si nous considérons les valeurs absolues de ces nombres, qui sont d'ailleurs négatifs sauf celui de la nitrobenzine, nous voyons que l'appauvrissement en oxygène coïncide avec un accroissement de la chaleur de formation; de même, si l'on part de l'aniline pour arriver à l'azobenzol, la chaleur de formation est d'autant plus forte que la teneur en hydrogène est plus faible.

Le minimum est atteint pour l'azobenzol, point commun aux deux séries qui dérivent, l'une du nitrobenzol par réduction, l'autre de l'aniline par oxydation.

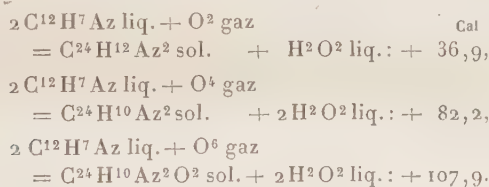
Nous pouvons observer également que la fixation de H²

(¹) *Deuts. chem. Gesellsch.*, 1874, p. 1638.

ou de O^2 sur l'azobenzol correspond au même phénomène thermique, $+ 125^{Cal},7$.

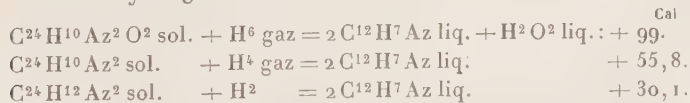
La série I est loin d'être aussi complète; dans certains cas, les corps correspondant à ceux que nous venons d'étudier ne sont pas connus; d'autres fois, les constantes thermiques n'ont pas été déterminées. Malgré ces lacunes, on peut constater, pour cette série I, une marche analogue à celle que je viens de signaler : les chaleurs de formation négatives croissent en valeur absolue, quand la teneur en oxygène ou en hydrogène diminue. Toutefois, les variations sont moins sensibles et le phénomène moins net; cela tient à une différence de condensation entre les composés azoïques et certains des composés oxygénés de l'azote que nous envisageons. Ainsi, nous comparons 2^{mol} de protoxyde d'azote à l'azoxybenzol sans pouvoir tenir compte du phénomène thermique auquel donnerait lieu, si l'on veut, la juxtaposition de 2^{mol} de protoxyde d'azote.

4° Les composés azoïques peuvent être obtenus par oxydation de l'aniline avec dégagement de chaleur



Ces oxydations ont été effectuées par M. Glaser ⁽¹⁾, à l'aide du permanganate de potasse.

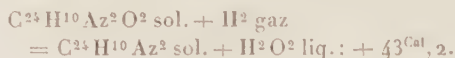
5° Les composés azoïques peuvent être transformés en aniline avec de grands dégagements de chaleur, en partant de l'hydrogène libre :



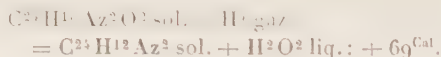
(¹) KEKULÉ, *Lehrbuch der Chemie*, p. 602.

Ces transformations ont été réalisées soit par voie sèche, soit par l'intermédiaire du protochlorure d'étain en solution chlorhydrique (¹).

6° *Transformations réciproques des trois corps.* — L'azoxybenzol peut être transformé en azobenzol par le fer et l'acide acétique, ou par l'amalgame de sodium (²). Cette réaction est exothermique, grâce à la formation d'eau, en partant de l'hydrogène libre



La réduction du même corps à l'état d'hydrazobenzol dégage une plus grande quantité de chaleur



Cette réaction doit être plus facile, ou du moins elle doit s'effectuer de préférence à la première. Nous verrons en effet que, sous l'influence du chlorure chromeux, l'azoxybenzol est ramené à l'état d'hydrazobenzol, et non à l'état d'azobenzol.

Inversement, l'azobenzol peut être oxydé en azoxybenzol : cette oxydation correspond à un dégagement de chaleur en partant de l'oxygène libre



elle a été effectuée par l'acide chromique en solution acétique (³). On sait aussi qu'il peut être réduit à l'état d'hydrazobenzol, toujours par une réaction exothermique,



C'est le procédé d'Hofmann.

Quant à l'hydrazobenzol, il s'oxyde avec une grande

¹ SCHMIDT et SCHULTZ, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 482; 1879.

² SCHMIDT et SCHULTZ, *Ibid.*

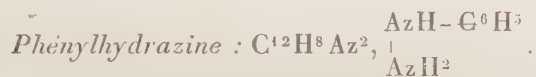
³ PETRIEW, *Bull. Soc. chim.*, t. XX, p. 384.

facilité, à l'air libre. C'est une réaction très exothermique



Ceci explique la transformation spontanée de l'hydrazobenzol en azobenzol.

L'ensemble de ces réactions et les nombres qui les caractérisent montrent quelles relations étroites existent entre les azoïques; il n'est donc pas étonnant que ces corps prennent naissance simultanément dans une foule de réactions, par exemple dans toutes les réductions du nitrobenzol. Jusqu'à présent, nous devons considérer ces composés comme ayant des propriétés très voisines, l'hydrazobenzol paraissant moins stable que les deux autres, au moins en présence de l'oxygène. Nous verrons plus loin que l'hydrazobenzol doit être mis à part, et par la transposition moléculaire qu'il éprouve en présence des acides, et par sa grande résistance aux agents réducteurs.



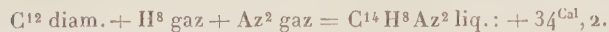
A l'hydrazobenzol se rattache la phénylhydrazine par son mode de formation au moyen de l'aniline et de l'oxy-ammoniaque, avec élimination d'eau.

Le produit que j'ai employé avait été fourni par Kahlbaum, il était cristallisé et fondait à $+23^{\circ}$; la rectification a fourni un liquide incolore, au moins pendant quelques heures. L'analyse m'ayant prouvé sa pureté, je l'ai brûlé dans la bombe :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 gr.
	Cal
0,7253	7,451
0,5097	+ 7,458
0,6862	+ 7,461
Moyenne.....	+ 7,456

Chaleur de combustion de $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2$ à volume constant.....	+ 805 ^{Cal} , 24
Chaleur de combustion de $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Az}^2$ à pression constante.....	+ 805 ^{Cal} , 8

Chaleur de formation depuis les éléments :



On peut considérer la phénylhydrazine comme dérivant de l'aniline et de l'oxyammoniaque, avec élimination d'eau, par une réaction exothermique



Nous pourrions aussi l'obtenir par la substitution de C^{12}H^6 à H dans l'hydrazine découverte par M. Curtius. Une deuxième substitution identique fournit l'hydrazobenzol. Mais nous ne pouvons déduire de là aucun renseignement sur la constante thermique de l'hydrazine; car l'hydrazine et la phénylhydrazine sont des bases énergiques, tandis que l'hydrazobenzol est un corps neutre; il est impossible d'admettre que la chaleur de combustion s'accroisse de la même quantité pour passer de l'hydrazine à la phénylhydrazine, et de la phénylhydrazine à l'hydrazobenzol.

Les chaleurs de formation si différentes de ces deux corps, l'une étant négative, semblent indiquer qu'il n'y a entre l'hydrazobenzol et la phénylhydrazine qu'une relation de formule.

J'ai déterminé accessoirement la chaleur de formation du chlorhydrate de phénylhydrazine, afin de caractériser par une constante la basicité de la phénylhydrazine, et pour la comparer à l'ammoniaque et aux amines.

Pour cela, j'ai déterminé, d'une part, la chaleur dégagée par la dissolution de la phénylhydrazine liquide dans l'acide chlorhydrique étendu, ce qui m'a donné



Ensuite j'ai mesuré la chaleur de dissolution du chlorhydrate cristallisé dans la même quantité d'eau que précédemment, et à la même température,



on en déduit



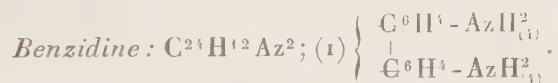
Ce nombre est voisin de celui qui correspond au chlorhydrate d'ammoniaque, dont la formation à partir de la base et de l'acide gazeux dégage $42^{\text{Cal}}, 6$, suivant les expériences de M. Berthelot; il est notablement supérieur à la valeur relative à l'aniline, $27,4$ (M. Louguinine).

CHAPITRE III.

DIAMIDODIPHÉNYLES.

Les deux corps isomères que je vais étudier sous ce nom sont : l'un, la benzidine; l'autre, la diphényline. Dans la benzidine, les deux groupes AzH^2 occupent tous deux la position 4, par rapport aux carbones soudés. Dans la diphényline, ils occupent : l'un, la position 2; l'autre, la place 4.

Ces deux corps sont isomères de l'hydrazobenzol, et ce dernier, sous l'influence des acides, fournit les sels des deux diamidodiphényles. J'ai déterminé les chaleurs de combustion des deux diamidodiphényles, afin d'étudier la chaleur dégagée par la transposition moléculaire qui leur donne naissance à partir de l'hydrazobenzol.



La benzidine a été préparée par le procédé d'Hofmann, en passant par l'intermédiaire de l'hydrazobenzol et du sulfate de benzidine.

La base a été purifiée par cristallisations dans l'eau et dans l'alcool faible; elle était tout à fait incolore, résultat presque impossible à obtenir en partant des benzidines industrielles, qui sont mêlées à de la diphényline résinée. L'analyse de cette benzidine a donné :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	78,12	78,2
H.....	6,7	6,5
Az.....	15,3	15,2

La combustion dans la bombe a fourni les nombres suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{er} .
	Cal
0,6913	+ 8,491
0,7462	+ 8,459
0,6001	+ 8,482
Moyenne	+ 8,477

Chaleur de combustion de 1 ^{er} à volume constant	+ 1559 ^{Cal} ,8
Chaleur de combustion de 1 ^{er} à pression constante.....	+ 1560 ^{Cal} ,9

Enfin, chaleur de formation depuis les éléments :



$$\text{Diphényline} : (1) \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6 \text{H}^4 - \text{AzH}_{(2)}^2 \\ \text{C}^6 \text{H}^4 - \text{AzH}_{(4)}^2 \end{array} \right.$$

Ce corps a été préparé par la méthode de MM. Schmidt et Schultz (1); elle consiste à traiter l'azobenzol en solution alcoolique par une solution chlorhydrique de protochlorure d'étain, ayant un pouvoir réducteur déterminé. On chauffe au bain-marie dans un appareil à reflux. L'ac-

(1) SCHMIDT et SCHULTZ, *Deutsch. chem. Gesellschaft.*, t. XII, p. 486.

tion terminée (on en est averti par le changement de couleur du produit, qui devient vert), on redistille l'alcool, on traite par l'acide sulfurique dilué qui transforme en sulfates la benzidine et la diphenylene formées. Une filtration sépare le sulfate de benzidine insoluble dans l'eau; la liqueur filtrée est additionnée de soude jusqu'à neutralisation; on extrait la base par l'éther. Une distillation fractionnée permet de la séparer d'un peu d'aniline entraînée.

La base que l'on obtient distille sans décomposition à 365° ; elle est très légèrement colorée, mais se résinifie très vite sous l'influence de l'air et de la lumière. Quoique son point de fusion soit de 45° , elle reste aisément surfondue à la température ordinaire, et c'est seulement après quelques jours dans le vide sec qu'on voit se former des aiguilles courtes, groupées en mamelons. On lave ces cristaux à l'éther, pour enlever une matière résineuse qui les souille, et l'on sèche sur une plaque poreuse.

J'ai analysé cette matière :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	78,4	78,26
H.....	6,7	6,5
Az.....	15,3	15,2

Dans la bombe calorimétrique, la combustion m'a fourni les résultats suivants :

Poids.	Chaleur de combustion de 1 ^{re} .
0,6865.....	+ 8,493 ^{Cal}
0,5297.....	+ 8,471
0,5376.....	+ 8,487
Moyenne.....	+ 8,487
Chaleur de combustion de 1 ^{eq} à volume constant.....	
	+ 1561 ^{Cal} ,6
Chaleur de combustion de 1 ^{eq} à pression constante.....	
	+ 1562 ^{Cal} ,7

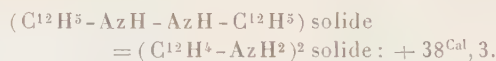
Chaleur de formation à partir des éléments :



Ici encore nous trouvons entre les chaleurs de combustion des deux isomères une différence très faible, comparable aux erreurs d'expérience; c'est encore une confirmation de l'opinion de M. Berthelot sur les isomères de même fonction chimique.

Il n'en est plus de même ⁽¹⁾ lorsqu'une transposition moléculaire donne lieu à un changement de fonction, lorsque le nouveau composé est plus stable, plus difficile à dédoubler par l'action des réactifs; le dégagement de chaleur accompagnant la transformation sera surtout considérable si la molécule se simplifie, comme cela se produirait, par exemple, si l'on changeait l'éther éthylacétique en acide butyrique de même composition.

Nous rencontrons ici un exemple de ce deuxième genre d'isomérisie; l'hydrazobenzol, corps neutre, non distillable, s'altérant si facilement à l'air, donne deux corps isomères très stables, bases énergiques et dont l'une au moins peut être distillée à 365° sans altération; aussi trouverons-nous un dégagement de chaleur considérable accompagnant cette transposition moléculaire. Si nous confondons, au point de vue de cette transformation, la diphenyline avec la benzidine, les dégagements de chaleur étant presque identiques et la benzidine étant le produit principal de la réaction, nous aurons



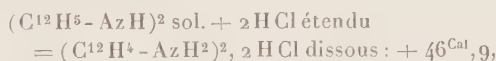
Le grand dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction, et qui doit être pratiquement augmenté de la chaleur de formation du sel de benzidine, rend possible

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 550.

la réalisation de la transformation à la température ordinaire. Nous avons vu, au contraire, que l'on ne pouvait changer la méthylaniline en paratoluidine qu'à 350° et en tube scellé, le phénomène thermique n'étant que de +11^{Cal}.

Je me suis proposé de déterminer directement la quantité de chaleur dégagée par la transformation de l'hydrazobenzol en sel de diamidodiphényle, sous l'influence de l'acide chlorhydrique en excès. La réaction se produit rapidement si l'hydrazobenzol est soigneusement tamisé et si l'acide n'est pas trop dilué. L'opération est également accélérée par une élévation de température; elle marche bien avec de l'acide répondant à la composition $\text{HCl} + 12\text{H}^2\text{O}^2$, et à une température de 18°; les corrections faites d'après la méthode de Pfaundler sont un peu plus considérables, mais on peut terminer l'expérience en quatre ou cinq minutes.

Pour pouvoir comparer les résultats de l'expérience directe aux nombres déduits des chaleurs de combustion, il fallait connaître la chaleur dégagée par la dissolution du diamidodiphényle dans l'acide chlorhydrique étendu. Cette étude m'a conduit à des résultats assez intéressants; avant de les exposer, je dirai tout de suite que l'expérience directe a confirmé les nombres déduits des chaleurs de combustion. L'expérience a donné



tandis que les chaleurs de combustion et la chaleur de formation du dichlorhydrate dans les conditions de l'expérience conduisent au nombre 47^{Cal}, 8. L'accord peut être regardé comme satisfaisant, d'autant plus que la transformation d'une partie de l'hydrazobenzol en diphényline tendrait à diminuer ce nombre 47^{Cal}, 8, calculé sur une transformation complète en benzidine.

Je reviens maintenant aux chlorhydrates de diamidodiphényles. Je n'ai pu étudier que les sels de benzidine, à cause de la difficulté qu'on rencontre à préparer et à conserver une quantité considérable de diphényline; mais, au point de vue de la formation des chlorhydrates, on peut sans erreur sensible confondre les deux isomères: toutes les expériences faites jusqu'ici ont montré qu'une telle approximation était justifiée.

Chlorhydrates de benzidine (1).

Il existe deux chlorhydrates de benzidine :



Le premier, le dichlorhydrate décrit par Zinin, s'obtient en dissolvant la base dans l'acide chlorhydrique étendu en excès; il peut être sublimé vers 180° presque sans décomposition, cristallise en feuillets brillants, se dissout aisément dans l'eau, est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette dernière propriété permet de l'avoir tout à fait pur.

Le deuxième, qui est le monochlorhydrate obtenu par MM. Schmidt et Schultz (2) en traitant le dichlorhydrate par une grande quantité d'eau froide, est peu soluble dans l'eau (0^{gr},16 par litre à 12°) et se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique étendu.

Je me suis proposé d'étudier l'action de l'eau sur ces deux sels.

Le monochlorhydrate est stable dans ses dissolutions; si, en effet, on le traite par du sulfate neutre de potasse, il se précipite un sulfate insoluble $(\text{C}^{24}\text{H}^{12}\text{Az}^2)^2\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$, et aucune trace d'acide ne devient libre. Ce sous-sulfate,

(1) Je dois remercier ici M. Scheurer-Kestner, qui m'a fourni libéralement toute la benzidine nécessaire à ce travail.

(2) SCHMIDT et SCHULTZ, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 486; 1879.

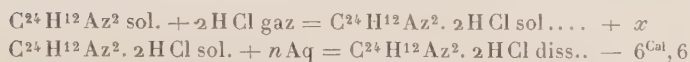
décrit par MM. Schmidt et Schultz pour la diphenyline, n'avait pas été indiqué par eux pour la benzidine.

Pour le dichlorhydrate, j'ai employé deux méthodes : un procédé calorimétrique et un procédé analytique.

I *Méthode calorimétrique.* — J'ai déterminé d'abord la chaleur de formation des deux chlorhydrates cristallisés. Pour le dichlorhydrate, j'ai employé les deux cycles suivants :

État initial..... Benzidine solide, 2 H Cl gaz, n Aq
 État final..... $C^{24}H^{12}Az^2$, 2 H Cl dissous dans n Aq

Premier cycle.



Deuxième cycle.



On en tire

$$x = + 48^{Cal}, 9.$$

L'union de l'acide chlorhydrique gazeux avec la base solide dégage donc $48^{Cal}, 9$; c'est un nombre voisin de celui qui correspond à la production de 2^{eq} de chlorhydrate d'aniline.

Pour le monochlorhydrate, on peut employer deux cycles analogues; mais la très faible solubilité du sel laisse des doutes sur la chaleur de dissolution, qui est l'un des éléments du cycle. Quoique trois expériences m'aient donné pour cette chaleur de dissolution les nombres

$$- 7^{Cal}, 7, \quad - 7^{Cal}, 3, \quad - 7^{Cal}, 6 \quad (\text{moy.} - 7^{Cal}, 5),$$

qui conduisent, pour la chaleur de formation du sel solide à partir de l'acide gazeux et de la base solide, au nombre $+ 27^{Cal}$, j'ai cru devoir vérifier le résultat par l'emploi de deux autres couples de transformations.

I.

État initial..... $C^{24}H^{12}Az^2$ solide, 2 HCl gaz, n Aq
 État final..... $C^{24}H^{12}Az^2$, 2 HCl dissous dans n Aq

Premier cycle.

$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. + 2 HCl gaz = $C^{24}H^{12}Az^2$, 2 HCl sol.... + $48^{Cal}, 9$
 $C^{24}H^{12}Az^2$, 2 HCl sol. + n Aq = $C^{24}H^{12}Az^2$, 2 HCl diss. — $6^{Cal}, 6$

Deuxième cycle.

$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. + HCl gaz = $C^{24}H^{12}Az^2$, HCl sol..... + x
 HCl gaz + n Aq = HCl étendu — $17^{Cal}, 4$
 $C^{24}H^{12}Az^2$, HCl sol. + HCl ét. = $C^{24}H^{12}Az^2$, 2 HCl dis. — $2^{Cal}, 1$

On en tire

$$x = 27^{Cal}, 1.$$

II.

J'ai employé l'action de la potasse. Comme la benzidine est presque insoluble dans l'eau ($0^{gr}, 2$ dans 1^{lit} à 14^0), et encore moins dans une solution d'un sel alcalin, j'ai considéré la chaleur de dissolution de cette base comme négligeable.

État initial..... $C^{24}H^{12}Az^2$ solide, HCl gaz, KO ét.
 État final..... $C^{24}H^{12}Az^2$ solide, KCl étendu.

Premier cycle.

$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. + HCl gaz = $C^{24}H^{12}Az^2$, HCl sol..... + x
 $C^{24}H^{12}Az^2$, HCl sol. + KO ét. = KCl dis. + $C^{24}H^{12}Az^2$ sol. + 4^{Cal}

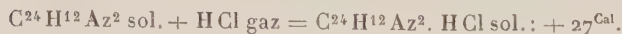
Deuxième cycle.

HCl gaz + Aq = HCl ét..... + $17^{Cal}, 4$
 KO ét. + HCl ét = KCl ét..... — $13^{Cal}, 7$
 KCl ét. + $C^{24}H^{12}Az^2$ sol. = KCl ét. + $C^{24}H^{12}Az^2$ + ε

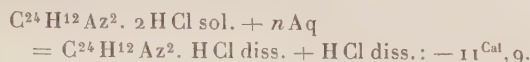
On en déduit, en négligeant ε ,

$$x = 27^{Cal}, 1.$$

La moyenne des trois déterminations donne



On déduit de ces nombres la quantité de chaleur mise en jeu par la transformation du dichlorhydrate en monochlorhydrate et HCl dissous :



Cela posé, je dissous dans 1^{lit} d'eau des poids croissants de dichlorhydrate. Tant que le poids de sel est inférieur à 5^{gr}, 4, on a des solutions limpides ; au-dessus de ce poids, il se précipite du monochlorhydrate cristallisé.

Si l'on prend pour abscisses les poids de sel en décigrammes et pour ordonnées les quantités de chaleur en petites calories, on peut représenter le phénomène par les équations

$$\begin{aligned} Y &= 2,12x, \\ Y &= 2,33(x + 1,03); \end{aligned}$$

elles figurent deux droites qui se coupent au point $x = 54$, correspondant à une solution saturée de monochlorhydrate. La première droite répond aux poids inférieurs, la deuxième aux poids supérieurs à 5^{gr}, 4 par litre.

Ainsi, la quantité de chaleur absorbée croît proportionnellement au poids de sel jusqu'à la valeur Q_0 correspondant à 5^{gr}, 4 par litre.

Pour les valeurs plus grandes, la quantité de chaleur Q absorbée par la dissolution du poids $54 + \alpha$ est représentée par

$$Q = Q_0 + K\alpha, \quad K = 2,33.$$

Pour déterminer l'influence de l'acide chlorhydrique sur le phénomène, j'ai dissous un poids constant de dichlorhydrate dans 1^{lit} d'eau contenant des quantités croissantes de HCl ; j'ai opéré sur 5^{gr} et j'ai obtenu les nombres suivants :

P.

Poids de HCl en milligrammes.	Chaleur absorbée.	Pour 1 ^{eq} .
	Cal	Cal
0	— 0,128	— 6,6
14,6.....	— 0,119	— 6,1
25,6.....	— 0,115	— 5,9
122,6.....	— 0,115	— 5,9
3650	— 0,115	— 5,9

La quantité de chaleur absorbée décroît, toutes choses égales d'ailleurs, quand le poids de HCl augmente, et elle tend vers une limite. J'ai vérifié directement que cette limite était la même, quel que fût le poids de sel initial, lorsqu'on la rapportait à 1^{eq} ; elle représente donc la vraie chaleur de dissolution du sel



La quantité de chaleur absorbée par la dissolution des 5^{gr} de sel devient sensiblement constante pour les poids d'acide supérieurs à 0^{gr}, 025. Ce nombre représente donc le poids d'acide mis en liberté par la décomposition des 5^{gr} considérés.

Procédé analytique.

En traitant une solution de dichlorhydrate de benzidine par du sulfate neutre de potasse, il se forme du sulfate de benzidine $(C^{24}H^{12}Az^2)S^2O^8H^2$ insoluble, sans que l'état d'acidité de la liqueur soit modifié. Nous avons vu que, dans les mêmes conditions, le monochlorhydrate donne un sulfate $(C^{24}H^{12}Az^2)^2S^2O^8H^2$ également insoluble et sans mise en liberté d'acide.

En séparant le précipité de sulfate, on peut doser l'acide libre dans la liqueur filtrée. J'ai employé une solution très étendue de potasse (1^{eq} = 20^{lit}) ; les nombres obtenus varient légèrement avec la température.

Si l'on prend pour abscisses les poids en décigrammes

de sel dissous dans 1^{lit} d'eau, et pour ordonnées le nombre de centimètres cubes de potasse employés à neutraliser, on peut représenter le phénomène vers 12° par les équations suivantes

$$y = 0,265 x,$$

$$y = 0,668(x - 16),$$

la première pour les poids inférieurs, la seconde pour les poids supérieurs à 5^{gr},4 par litre.

Nous avons déjà remarqué que, pour cette concentration, 5^{gr},4, le monochlorhydrate cristallisé se déposait.

Je transcris ici les nombres obtenus :

Dissolution du dichlorhydrate dans 1^{lit} d'eau vers 12°.

Poids.	Chaleur absorbée.	Nombre de cent. cubes. (1 ^{re} KO = 20 ^{lit}).
gr	Cal	cc
1,190	— 24,6	1,5
1,604	— 42,8	2,2
1,8292	— 38,3	2,6
2,630	— 71,6	3,5
2,894	— 63,6	3,6
3,198	— 75,4	4
4,022	— 106,8	5,6
5	108,8	6,8
5,620	— 131,4	8
6,406	— 145,2	10,8
7,212	— 172,6	13,4
7,678	179,8	14,5
9,834	235,6	22
10,310	242,8	23

Nous pouvons donc conclure que le dichlorhydrate de benzidine est décomposé par l'eau suivant deux lois distinctes :

1° Tant que la concentration n'atteint pas 5^{gr},4 par litre, une fraction constante, $\frac{36}{1000}$, du sel est décomposée en monochlorhydrate dissous et HCl dissous.

2° La concentration dépasse 5^{gr},4. Du monochlorhydrate

cristallisé se dépose; la quantité ϖ de dichlorhydrate détruit est la somme de deux termes: l'un constant ϖ_0 , qui est la fraction correspondant à 5^{gr},4; l'autre proportionnel à l'excès du poids sur 5^{gr},4. On peut donc écrire

$$\varpi = \varpi_0 + m\alpha, \quad m = \frac{81}{1000}.$$

Nous voyons donc que, pour avoir une vraie dissolution de dichlorhydrate, il faut opérer en présence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. La chaleur de dissolution du sel est alors $-5^{\text{Cal}},9$, et l'on déduit de sa chaleur de formation à l'état cristallisé que la solution de $\text{C}^{21}\text{H}^{12}\text{Az}^2$, dans un excès de HCl dilué, doit dégager $+8^{\text{Cal}},2$. C'est ce que la mesure directe confirme; en effet, trois expériences m'ont fourni $+8^{\text{Cal}},5$, $+7^{\text{Cal}},9$, $+8^{\text{Cal}},1$, dont la moyenne est $+8^{\text{Cal}},16$.

Nous utiliserons ces données thermiques et ces résultats expérimentaux dans la deuxième Partie de notre travail.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTIONS RÉDUCTRICES DU PROTOCHLORURE DE CHROME.

CHAPITRE I.

FORMATION DE L'ANILINE.

Les composés azoïques de la benzine, azoxybenzol, azobenzol et hydrazobenzol, peuvent être considérés comme des produits de réduction intermédiaires de la nitrobenzine, le terme ultime étant l'aniline; la plupart des réducteurs employés jusqu'ici, amalgame de sodium, protochlorure d'étain, acétate de protoxyde de fer, agissent lentement à la température ordinaire ou donnent un produit final

dont la composition varie avec les circonstances de l'expérience, et qui est souvent un mélange de plusieurs produits. Ce sont là des inconvénients qui rendent impossible toute mesure thermique et compliquent une recherche analytique, puisqu'il faut tenir compte du temps.

Le protochlorure de chrome, dont M. Recoura ⁽¹⁾ a étudié récemment quelques propriétés, m'a paru devoir convenir comme agent réducteur. En effet, l'oxydation de Cr^2Cl^2 dissous à l'état de $\text{Cr}^2\text{Cl}^2\text{O}$ également dissous dégage $+50^{\text{Cal}},4$ (Recoura); ce nombre est notablement supérieur aux chaleurs d'oxydation d'un grand nombre de corps simples ou composés; la décomposition de l'eau pourrait être effectuée s'il se trouvait en présence quelque corps capable de fixer l'hydrogène naissant.

J'ai cherché d'abord si un grand excès de chlorure agissant sur la nitrobenzine la réduirait intégralement en aniline sans produits intermédiaires. Pour cela, j'ai introduit un poids connu de nitrobenzine pure dans un flacon contenant de l'eau saturée d'azote, j'ai chassé l'air par un courant prolongé du même gaz; puis je fais arriver, toujours à l'abri de l'air, une solution aqueuse de protochlorure, de manière à en avoir un grand excès. La réaction théorique est représentée par l'équation



c'est-à-dire 6^{eq} de Cr^2Cl^2 pour 1^{eq} de nitrobenzol. On emploie de 9^{eq} à 12^{eq} de chlorure. On ferme le flacon, on agite violemment; la liqueur devient verte, de bleue qu'elle était, et une notable élévation de température se produit; en ouvrant le flacon, l'odeur caractéristique de la nitrobenzine a disparu.

Pour extraire l'aniline formée, j'ai employé deux procédés :

(¹) RECOURA, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. X, p. 5.

1° *Extraction par l'éther.* — J'ai constaté expérimentalement qu'en traitant le liquide chromique par trois fois son volume d'éther, on pouvait enlever toute l'aniline dissoute ou en suspension dans le liquide. On évapore l'éther dans le vide, à basse température, et l'on a un résidu d'aniline.

2° *Distillation du produit sur de la chaux éteinte.* — On emploie un appareil analogue à celui qui sert aux dosages d'ammoniaque, et l'on reçoit dans l'eau le produit de la distillation. J'ai vérifié que, de cette manière, on recueillait intégralement l'aniline contenue dans le liquide chromique, sans production d'ammoniaque, et que l'action de la chaux à 100° sur la nitrobenzine ne donnait ni aniline ni ammoniaque. J'ai employé de préférence ce dernier mode d'extraction.

Dosage de l'aniline.

L'un quelconque des procédés d'extraction que je viens d'indiquer conduit à une solution aqueuse d'aniline; on y a dosé l'aniline par trois méthodes, revenant à des titrages volumétriques.

1° On additionne la solution aqueuse d'aniline d'un excès d'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, puis on sèche à l'étuve à 110°-120° pendant plusieurs heures. Dans ces conditions, tout l'acide chlorhydrique en excès est chassé. On peut alors redissoudre le chlorhydrate d'aniline et y doser volumétriquement l'acide à l'aide d'une solution alcaline, et en présence de la phénolphthaléine. Ce procédé est un peu long, mais il conduit à des résultats très précis, pourvu qu'on y apporte les précautions indiquées.

2° *Dosage volumétrique par le rouge Congo* (1). —

(1) JULIUS, *Bull. de la Soc. chim.*, t. I, p. 49; 1888.

Le rouge Congo (naphtylsulfonate de sodium) est rouge en présence des bases et bleu devant les acides; l'aniline agit sur cet indicateur; on effectue le titrage à l'aide d'acide sulfurique normal ou demi-normal; l'emploi de cet indicateur exige une certaine habitude; je me suis bien trouvé d'un titrage comparatif effectué avec une solution contenant un poids connu d'aniline. On s'arrête à la même teinte dans les deux cas. M. Julius indique comme erreur possible 0,2 pour 100; c'est à peu près la limite que j'ai pu obtenir.

3° *Dosage volumétrique avec Fe^2Cl^3 comme indicateur.* — M. Schulze (1) a indiqué un moyen de titrage des bases pyridiques à l'aide de l'acide sulfurique et du perchlorure de fer comme indicateur. J'ai eu l'idée d'étendre ce procédé à l'aniline qui, elle aussi, précipite les sels ferriques en sesquioxyde de fer hydraté. On emploie quelques gouttes d'une solution de Fe^2Cl^3 à 5 pour 100, et l'on ajoute de l'acide sulfurique normal ou demi-normal, jusqu'à ce que le liquide soit devenu transparent et incolore. La seule précaution à prendre est de bien agiter et d'attendre une ou deux minutes avant de faire une nouvelle addition d'acide; il faut surtout observer ces précautions lorsqu'on titre une solution très étendue d'aniline.

L'emploi de ces procédés, que j'ai utilisés indifféremment pour mes dosages d'aniline, m'a fourni le résultat suivant :

En présence d'un grand excès de protochlorure de chrome, la nitrobenzine est transformée intégralement en aniline.

La réaction s'effectue presque instantanément et donne lieu à un grand dégagement de chaleur; elle peut être représentée par l'équation



(1) SCHULZE, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 3391; 1887.

Le chlorure chromeux peut donc être employé dans une opération thermique pour transformer la nitrobenzine en aniline; l'état final de la liqueur est parfaitement déterminé. Il suffira d'employer une solution chromeuse contenant Cr^2Cl^2 pour 10^{lit} , car la chaleur d'oxydation a été mesurée par M. Recoura pour cette concentration.

Comme l'élimination de toute trace d'acide chlorhydrique complique la préparation du protochlorure de chrome, j'ai opéré en présence de cet acide ajouté en quantité plus que suffisante pour transformer l'aniline en chlorhydrate; d'ailleurs, le mélange d'une petite quantité de HCl dilué à une solution étendue de chlorure chromeux ne donne lieu à aucun phénomène thermique sensible.

Le protochlorure de chrome s'oxydant instantanément à l'air, on emploie une fiole parcourue pendant toute la durée de l'expérience par un courant d'azote pur et saturé d'humidité; on introduit d'avance dans la fiole une ampoule scellée, remplie d'azote et contenant un poids connu de nitrobenzine; on connaît aussi le poids du verre et l'on tient compte de sa masse en eau.

La fiole calorimétrique porte un tube de verre plongeant jusqu'au fond et muni extérieurement d'un robinet, qui met la fiole en communication avec un ballon jaugé de 250^{cc} . Ce ballon peut être rempli d'une solution de chlorure chromeux à un titre quelconque, mais connu, et une pression d'azote fait arriver le liquide dans la fiole. Celle-ci contient une quantité d'eau azotée, acidulée par HCl, calculée de façon à amener la liqueur chromeuse à la concentration (1 double équivalent $\text{Cr}^2\text{Cl}^2 = 10^{\text{lit}}$).

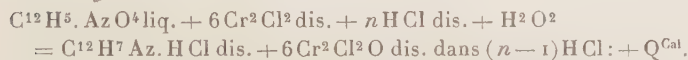
Toutes les opérations indiquées sont effectuées à l'aide d'un courant d'azote fourni par l'appareil continu de M. Berthelot et débarrassé de toute impureté par des laveurs à potasse, acide sulfurique et chlorure chromeux; immédiatement avant d'arriver aux appareils, le gaz traverse un grand flacon plein d'eau, de façon à le saturer

d'humidité et à compenser l'évaporation dans la fiole.

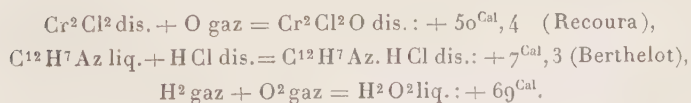
On a déterminé la masse en eau de la fiole par une expérience préalable, par exemple en mesurant la chaleur de dissolution de l'acétate de soude, successivement dans la fiole et dans un calorimètre ouvert. La seule précaution à prendre est d'utiliser une réaction qui dure plusieurs minutes, c'est-à-dire à peu près le même temps que l'action réductrice étudiée : la propagation de la chaleur dans une fiole n'est jamais instantanée, et l'on trouverait des valeurs en eau très différentes en employant une réaction instantanée ou une réaction se prolongeant cinq minutes, par exemple.

Les corrections de refroidissement ont été effectuées par la méthode de Pfaundler. La durée moyenne de chaque expérience était de six minutes, en agitant énergiquement la fiole, tenue, bien entendu, par une poignée de liège.

La réaction qui se produit peut être représentée par l'équation suivante



Il est facile d'en tirer la chaleur de formation de l'aniline liquide à partir des éléments (carbone diamant); on sait, par les expériences de M. Berthelot, que la formation de la nitrobenzine, à partir des éléments, dégage $+4^{\text{Cal}},2$, et que



Par suite,

$$\begin{aligned} Q &= 6 \times 50^{\text{Cal}},4 + 7^{\text{Cal}},3 + A - 4^{\text{Cal}},2 - 69^{\text{Cal}}, \\ A &= Q - 236^{\text{Cal}},5. \end{aligned}$$

P.

6

J'ai obtenu les nombres suivants :

Poids de nitrobenzol.	Chaleur dégagée.	A.
	Cal	Cal
0,4978.....	0,910	— 11,7
0,6534.....	1,196	— 12,4
0,8077.....	1,467	— 13,1
0,5299.....	0,964	— 12,8
0,7285.....	1,327	— 12,2

On en déduit comme valeur moyenne $A = -12^{\text{Cal}},4$. Ce nombre est en accord satisfaisant avec la valeur -13^{Cal} , déduite de la chaleur de combustion. Je conserverai néanmoins ce nombre -13^{Cal} , la méthode de la bombe calorimétrique présentant moins de corrections que le procédé de réduction que je viens de décrire.

CHAPITRE II.

COMPOSÉS AZOÏQUES DE L'ANILINE.

L'azoxybenzol et l'azobenzol peuvent être considérés comme des termes de passage entre le nitrobenzol et l'aniline ; mais, si l'on veut passer de ces composés à un degré de réduction plus avancé, on constate que ces corps présentent une assez grande résistance aux agents réducteurs. Ainsi l'acide iodhydrique n'agit pas [Limpricht] ⁽¹⁾. Quand une réduction a pu être obtenue, les résultats ont été divergents suivant l'agent employé, et suivant le milieu où s'effectuait la réaction. MM. Schmidt et Schultz ⁽²⁾ signalent un certain nombre de ces transformations, toutes incomplètes : ainsi le sulfhydrate d'ammoniaque donne avec l'azobenzol en solution alcoolique un bon rendement en hydrazobenzol (prép. d'Hofmann) ; au

⁽¹⁾ *Deutsch. chem. Gesellsch.*, p. 40 ; 1878.

⁽²⁾ *Deutsch. chem. Gesellsch.*, 1879, p. 483.

contraire, l'azoxybenzol dans les mêmes conditions ne donne que des traces de composés hydrazoïques.

Avec le chlorure d'étain en solution chlorhydrique, l'azoxybenzol alcoolique fournit surtout de l'aniline et des traces de benzidine. L'azobenzol dans les mêmes conditions produit peu d'aniline et surtout de l'hydrazobenzol, c'est-à-dire, finalement, de l'aniline et les deux diamido-diphényles.

Enfin, l'amalgame de sodium transforme partiellement l'azoxybenzol en azobenzol.

Toutes ces réductions ont lieu seulement en solution alcoolique.

L'action réductrice du chlorure chromeux peut être appliquée à la transformation des composés azoïques. Toutefois, il faut modifier légèrement la manière d'opérer, telle que je l'ai indiquée pour l'aniline; en effet, ces composés, même tamisés, ne sont pas attaqués par une solution aqueuse de protochlorure de chrome; on arrive, au contraire, à un résultat très net si l'on emploie une solution alcoolique.

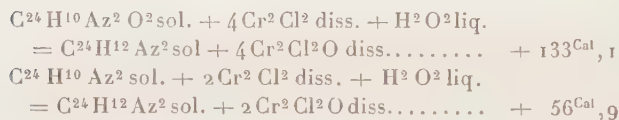
L'azobenzol et l'azoxybenzol en solution alcoolique sont transformés intégralement en hydrazobenzol par une solution aqueuse neutre de chlorure chromeux.

On a caractérisé et dosé l'hydrazobenzol par sa transformation en chlorhydrates solubles sous l'influence de l'acide chlorhydrique, et par sa transformation en azobenzol sous l'influence de l'oxygène à chaud.

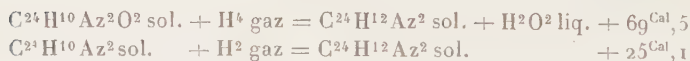
La formation d'hydrazobenzol ne correspond à un équilibre stable qu'en liqueur neutre et à l'abri de l'air. Si, en effet, on abandonne la liqueur contenant l'hydrazobenzol au contact de l'air, on voit apparaître des paillettes rouges d'azobenzol et l'on y dose des quantités croissantes d'aniline. Cette altération ne se manifeste pas tant que l'on maintient une atmosphère inerte. Avec cette précaution, l'état final du système est parfaitement dé-

terminé, et la réaction peut servir à une mesure thermique.

On introduisait dans une ampoule un poids déterminé d'azobenzol finement pulvérisé; on lui ajoutait 25^{cc} d'alcool, de manière à tout dissoudre; on remplit d'azote et l'on ferme à la lampe. Comme l'on a déterminé préalablement la chaleur dégagée par la dissolution de 25^{cc} du même alcool dans une solution identique de protochlorure, il suffit de déduire cette quantité du nombre de calories obtenu dans l'expérience directe. On s'est assuré d'ailleurs que la précipitation de l'azobenzol ou de l'azoxybenzol de leur solution alcoolique par l'eau ne donnait lieu qu'à un phénomène thermique négligeable; en effet, la précipitation par l'eau d'une solution azoïque alcoolique donne lieu très sensiblement au même dégagement de chaleur que la dilution d'une même quantité d'alcool. La correction due à l'alcool est assez élevée: elle est en moyenne de + 0^{Cal},481 pour l'alcool qui m'a servi. Comme moyenne de plusieurs déterminations, j'ai trouvé, tous calculs faits,



On en déduit



Les chaleurs de combustion déterminées dans la première Partie de ce travail conduiraient aux nombres 69 pour l'azoxybenzol, et 25,7 pour l'azobenzol. L'accord peut être regardé comme satisfaisant.

Hydrazobenzol.

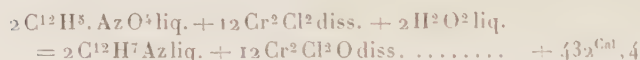
Il est impossible de transformer l'hydrazobenzol par réduction en aniline; si l'on fait agir une solution aqueuse de chlorure chromeux sur la solution alcoolique d'hydrazobenzol, on constate une très légère oxydation du chlorure venant de son action sur l'alcool, car les réactions colorées les plus sensibles ne manifestent pas trace d'aniline. J'ai procédé de la manière suivante : l'action du chlorure étant supposée terminée, j'ajoute HCl étendu qui transforme en sels de diamidodiphényle l'hydrazobenzol inaltéré, on précipite le chrome par la chaux et on filtre. Le liquide filtré contient du diamidodiphényle et de l'aniline, si elle s'est formée; à ce liquide on ajoute de l'éther et une goutte de chlorure de chaux. La benzidine seule, dans ces conditions, donne une solution étherée jaune orange et un liquide aqueux jaune paille; l'aniline fournirait une solution étherée rouge, un liquide aqueux bleu. J'ai constaté qu'une trace d'aniline ajoutée à de la benzidine présentait, dans les conditions précédentes, une solution aqueuse verdâtre d'un caractère très sensible; il m'a été impossible d'obtenir la moindre teinte verte dans les liquides provenant de l'action du chlorure chromeux sur l'hydrazobenzol.

Comme vérification, la distillation de la solution sur de la chaux donne un liquide dans lequel les réactions de M. Rosenstiehl ne décèlent aucune trace d'aniline.

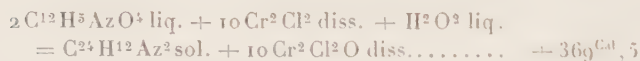
Cette expérience confirme le fait déjà signalé de la résistance que présente l'hydrazobenzol aux agents réducteurs; la transformation en aniline ne s'effectue que par la distillation sèche ou par la potasse alcoolique, c'est-à-dire, que dans des circonstances qui répondent à une dislocation complète.

La *benzidine* traitée par le chlorure de chrome conduit au même résultat négatif, aussi bien en solution aqueuse qu'en solution alcoolique.

Il semble donc que la réduction de la nitrobenzine se puisse faire suivant deux modes différents, sans qu'il soit possible de passer de l'un à l'autre. Prenons 2^{es} de nitrobenzine, 12 Cr² Cl² et 2 H² O² liquides; nous pourrions avoir

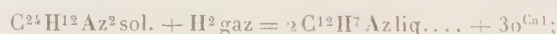


ou bien, par l'intermédiaire de l'azo et de l'azoxybenzol,

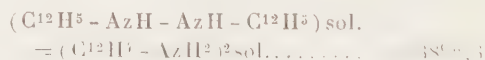


L'hydrazobenzol est le dernier terme que nous puissions atteindre, bien que 2 Cr² Cl² soient encore disponibles.

Cette résistance de l'hydrazobenzol au dédoublement peut se comprendre si l'on se reporte aux données thermiques: en effet, la transformation de l'hydrazobenzol en aniline par la fixation de H² donne



la transposition moléculaire qui nous fait passer de l'hydrazobenzol au diamidodiphényle donne:

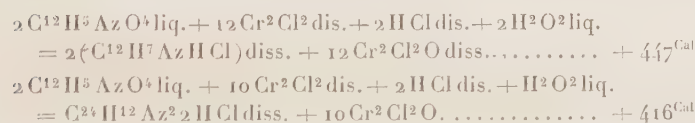


La fixation d'hydrogène serait accompagnée d'une dislocation de la molécule: elle se produit sous l'action de la chaleur; on sait, en effet, que vers 120° l'hydrazobenzol

se transforme en azobenzol et aniline (Hofmann). Au contraire, la transposition moléculaire donne un composé de condensation analogue et peut s'effectuer à la température ordinaire; l'action de l'acide qui la détermine donne lieu à un dégagement de chaleur supplémentaire.

Nous voyons donc que l'on n'arrive pas au même résultat en traitant 1^{eq} de nitrobenzine, soit immédiatement par un grand excès de protochlorure de chrome, soit d'abord par 5^{eq}, puis par un grand excès. Dans le premier cas, nous arriverons, en milieu acide, au chlorhydrate d'aniline; dans le deuxième cas, nous obtiendrons les sels de diamidodiphényle.

On peut remarquer, toutefois, que le système qui se produit avec une quantité illimitée de réducteur correspond au maximum thermique. Soit, en effet, un grand excès de chlorure réagissant en milieu acide sur 2^{eq} de nitrobenzine, d'après les données thermiques connues,



La production de chlorhydrate d'aniline correspond à un plus grand dégagement de chaleur: c'est elle que l'on observe dans l'expérience.

CHAPITRE III.

TRANSFORMATIONS DE LA NITROBENZINE SOUS L'ACTION DE QUANTITÉS CROISSANTES DE RÉDUCTEUR.

D'après ce qui précède, on voit que l'on peut transformer la nitrobenzine, soit directement en aniline, soit d'abord en azoxybenzol ou azobenzol, puis en hydrazobenzol ou benzidine. Ces réductions, effectuées sous l'in-

fluence du chlorure chromeux, peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \text{(I)} \quad & \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{C}^{12} \text{H}^5 \text{AzO}^4 \text{liq.} + 12 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{diss.} + 2 \text{H}^2 \text{O}^2 \text{liq.} \\ \quad = 2 \text{C}^{12} \text{H}^7 \text{Azliq.} + 12 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{O diss.} \dots\dots\dots + 432,4 \end{array} \right. \quad \text{Cal} \\
 \text{(II)} \quad & \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{C}^{12} \text{H}^5 \text{AzO}^4 \text{liq.} + 6 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{diss.} \\ \quad = \text{C}^{24} \text{H}^{10} \text{Az}^2 \text{O}^2 \text{sol.} + 6 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{O diss.} \dots\dots\dots + 236,9 \\ 2 \text{C}^{12} \text{H}^5 \text{AzO}^4 \text{liq.} + 8 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{diss.} \\ \quad = \text{C}^{24} \text{H}^{10} \text{Az}^2 \text{sol.} + 8 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{O diss.} \dots\dots\dots + 312 \\ \text{C}^{24} \text{H}^{10} \text{Az}^2 \text{O}^2 \text{sol.} + 4 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{diss.} + \text{H}^2 \text{O}^2 \text{liq.} \\ \quad = \text{C}^{24} \text{H}^{12} \text{Az}^2 \text{sol.} + 4 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{O diss.} \dots\dots\dots + 132,6 \\ \text{C}^{24} \text{H}^{10} \text{Az}^2 \text{sol.} + 2 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{diss.} + \text{H}^2 \text{O}^2 \text{liq.} \\ \quad = \text{C}^{24} \text{H}^{12} \text{Az}^2 \text{sol.} + 2 \text{Cr}^2 \text{Cl}^2 \text{O diss.} \dots\dots\dots + 57,5 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

On devait se demander si ces réactions pouvaient être effectuées séparément, en mettant en présence la quantité théoriquement nécessaire de chlorure chromeux, ou si elles se produiraient simultanément en donnant lieu à des équilibres.

J'ai essayé de décider cette question, en opérant d'abord avec une liqueur neutre, ensuite avec une liqueur contenant un excès d'acide.

I. — Liqueur neutre.

La méthode que j'ai employée est la suivante.

A l'aide de l'appareil décrit précédemment pour déterminer la chaleur de formation de l'aniline en réduisant la nitrobenzine, j'ai étudié les quantités de chaleur dégagées par l'action de 1^{éq}, 2^{éq}, ..., 10^{éq} de Cr²Cl² sur 1^{éq} de nitrobenzol. Le titre du chlorure étant connu, il suffisait de peser dans l'ampoule un poids convenable de nitrobenzol. Soient Q₁, Q₂, ..., Q₁₀ les quantités de chaleur ainsi mesurées.

Le liquide extrait de la fiole calorimétrique est traité par un excès d'acide sulfurique dilué. Je transforme ainsi

l'aniline en sulfate et l'hydrazobenzol en sulfate de diamidodiphényle. La liqueur est alors épuisée par l'éther exempt d'alcool, qui ne dissout pas les sulfates formés, mais rassemble la nitrobenzine non attaquée, l'azobenzol et l'azoxybenzol; j'obtiens ainsi deux solutions : l'une aqueuse, que je désigne par A, retient les sulfates d'aniline et de diamidodiphényle; l'autre, B, éthérée, contient la nitrobenzine inattaquée, l'azoxybenzol et l'azobenzol.

Traitement de la solution A. — La liqueur est distillée sur de la chaux éteinte. J'ai vérifié que dans ces conditions l'aniline était entraînée totalement; quant au diamidodiphényle, une très petite quantité seulement peut être entraînée. Le liquide distillé est additionné de rouge Congo et titré à l'acide sulfurique demi-normal; si l'on aperçoit un trouble dans le liquide, c'est qu'il contenait de la benzidine (le sulfate de cette base est tout à fait insoluble); il suffit alors de filtrer et de redistiller sur de la chaux le sulfate d'aniline dissous, puis de répéter le titrage. En général, on n'est pas obligé de faire cette double opération; la benzidine n'est entraînée qu'accidentellement, lorsque l'ébullition est trop violente. On détermine ainsi la quantité d'aniline formée.

On laisse refroidir le résidu de la distillation, chaux, sulfate de chaux, benzidine et sesquioxyde de chrome, et on l'épuise par l'éther lavé. En général, deux traitements suffisent pour que l'éther ne donne plus de coloration sensible avec le chlorure de chaux; la solution éthérée est évaporée et le résidu repris par HCl en grand excès.

On évapore une seconde fois au bain-marie; on obtient ainsi du dichlorhydrate de diamidodiphényle que l'on sèche à l'étuve à 120°, de manière à enlever toute trace d'acide en excès; on titre ensuite volumétriquement l'acide contenu dans le sel, en présence de la phénolphtaléine.

Ces opérations fournissent les quantités d'aniline et d'hydrazobenzol formées; on en déduit aisément les poids

de nitrobenzine équivalents et, par suite, les fractions x et y d'équivalent de nitrobenzine qui auraient été réduites à l'état d'aniline et d'hydrazobenzol, si l'on était parti d'un équivalent de nitrobenzol.

Traitement de la solution étherée B. — L'éther est évaporé avec ménagements à la plus basse température possible, de manière à éviter l'entraînement de nitrobenzine; il convient d'employer une fiole et non une capsule, de façon qu'aucun grimpement ne se produise. Le résidu est repris par l'alcool faible, et cette solution alcoolique est traitée par un grand excès de chlorure chromeux acide. Dans ces conditions, j'ai montré que la nitrobenzine se transformait en chlorhydrate d'aniline et que les azoïques étaient changés en sels de diamidodiphényle. On reproduit sur la liqueur, après réduction, les traitements que l'on a fait subir au liquide A, et l'on obtient aisément la fraction v de nitrobenzine non attaquée et la somme $z + u$ des fractions qui ont fourni de l'azobenzol et de l'azoxybenzol, ces fractions se rapportant à 1^{eq} de nitrobenzine.

Ceci posé, on connaît par les chaleurs de combustion ou par des expériences directes citées plus haut les quantités de chaleur mises en jeu par la transformation de 1^{eq} de nitrobenzine en azoxybenzol, azobenzol, hydrazobenzol, aniline, sous l'influence réductrice du protochlorure de chrome dissous :

1 ^{eq} de nitrobenzine liquide transformé en	Chaleur dégagée	
Azoxybenzol solide.....	+ 118,5 ^{Cal}	q_4
Azobenzol solide.....	+ 156	q_3
Hydrazobenzol solide....	+ 184,7	q_2
Aniline liquide.....	+ 216,2	q_1

Or, j'ai déterminé pour chaque valeur de n la quantité

de chaleur Q_n dégagée par la réaction de n , équivalent de Cr^2Cl^2 sur 1^{er} de nitrobenzol.

On a donc l'équation

$$(1) \quad q_1x + q_2y + q_3z + q_4u = Q_n$$

et l'identité

$$(2) \quad x + y + z + u + v = 1.$$

On a déterminé par le procédé indiqué plus haut, x , y , v et $z + u$; ces deux équations donneront z et u .

La méthode que je viens de décrire est d'une grande complication pratique; le traitement du liquide étheré que j'ai désigné par B est surtout minutieux et long, si l'on veut éviter les pertes. Avant de m'arrêter à ce procédé, j'ai essayé diverses réactions pour séparer l'azobenzol et l'azoxybenzol de la nitrobenzine non attaquée, qui les dissout. Aucun dissolvant ne peut être employé; j'ai tenté l'attaque du mélange par l'acide chlorhydrique fumant en tube scellé. Dans ces conditions, la nitrobenzine n'est pas altérée, l'azo et l'azoxybenzol sont changés en chlorhydrate de diamidodiphényle. Mais cette réaction n'est pas complète; il se produit en même temps une matière résineuse rose violacée, soluble dans la benzine, en quantité assez faible, mais variable d'une expérience à l'autre suivant une loi inconnue. Ceci rend impossible toute espèce de dosage par ce moyen.

J'ai appliqué la méthode indiquée à des poids de nitrobenzine compris entre 0^{gr},6 et 2^{gr}, pour abréger les traitements et éviter, dans l'opération calorimétrique, une élévation de température trop considérable.

Je donnerai les nombres obtenus en même temps que ceux relatifs au traitement en liqueur acide: le rapprochement de ces deux séries conduit, en effet, à un certain

nombre de considérations que j'exposerai un peu plus tard.

II. — *Liqueur acide.*

L'acide employé était HCl dilué ($1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$). Le procédé opératoire est le même que précédemment; la seule complication est qu'il faut mettre en œuvre une plus grande quantité d'éther pour les extractions, car le rendement en benzdine est beaucoup plus élevé qu'en liqueur neutre. Comme dans le cas précédent, j'ai déterminé pour chaque valeur de n la chaleur dégagée Q_n par l'action de $n \text{ Cr}^2 \text{Cl}^2$ sur 1^{eq} de nitrobenzine. Un calcul analogue et des opérations identiques à celles qui ont été indiquées conduisent à la connaissance des fractions d'équivalent de nitrobenzine transformées en aniline, diamidodiphényle, azoxybenzol ou azobenzol.

Voici les nombres obtenus; ils représentent les fractions d'équivalent de nitrobenzol :

I. — 1^{er} de nitrobenzine traité par $n\text{Cr}^2\text{Cl}^2$ en liqueur neutre.

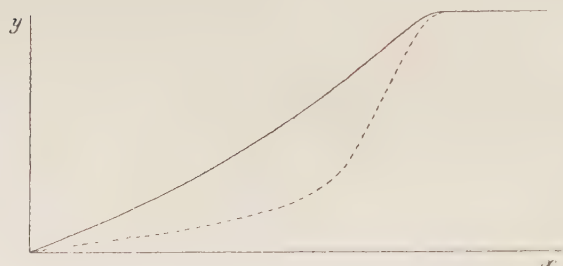
<i>n</i>	Aniline.	Hydrazobenzol.	Azoxybenzol.	Azobenzol.	Nitrobenzine non altérée.	Total.	Chaleur dégagée pour 1 ^{er} . Cal
1. 5.....	0,127	0,013	0,039	0,006	0,81	0,995	+ 35,5
2.....	0,162	0,016	0,058	0,014	0,741	0,991	+ 47,02
3.....	0,272	0,021	0,100	0,023	0,573	0,989	+ 78,13
4.....	0,392	0,023	0,137	0,024	0,416	0,992	+ 108,9
5.....	0,500	0,024	0,165	0,023	0,291	0,993	+ 135,5
6.....	0,618	0,020	0,182	0,021	0,149	0,990	+ 162,1
7.....	0,814	0,005	0,134	0,008	0,027	0,988	+ 194
8.....	0,99	»	0,008	»	»	0,998	+ 214,9
9.....	1,00	»	»	»	»	1,00	+ 217,1

II. — 1^{er} de nitrobenzol traité par $n\text{Cr}^2\text{Cl}^2$ en liqueur acide.

<i>n</i>	Aniline.	Benzidine.	Azoxybenzol.	Azobenzol.	Nitrobenzol non altéré.	Total.	Chaleur dégagée pour 1 ^{er} . Cal
1. 5.....	0,022	0,113	0,075	0,012	0,767	0,989	+ 39,2
2.....	0,055	0,156	0,093	0,019	0,655	0,991	+ 58,8
3.....	0,087	0,228	0,141	0,031	0,501	0,998	+ 96,7
4.....	0,133	0,310	0,182	0,038	0,327	0,990	+ 121,7
5.....	0,183	0,371	0,199	0,032	0,202	0,987	+ 146,6
6.....	0,271	0,379	0,202	0,028	0,111	0,991	+ 167,7
7.....	0,644	0,213	0,103	0,007	0,025	0,992	+ 201,6
8.....	0,99	»	0,007	»	»	0,997	+ 222,13
9.....	1,00	»	»	»	»	1,00	+ 224,4

Je joins à ces nombres les courbes représentatives pour l'aniline dans les deux cas, et pour l'hydrazobenzol et le diamidodiphényle. Elles ont été construites en prenant des

Fig. 1.



Rendement en aniline.

abscisses proportionnelles à n et des ordonnées proportionnelles aux fractions de nitrobenzol transformées en les

Fig. 2.



Rendement en hydrazobenzol ou en diamidodiphényle.

produits correspondants. Le trait plein se rapporte au cas d'une liqueur neutre; le pointillé à celui d'un milieu acide.

Nous ferons les remarques suivantes :

1° Les courbes représentatives sont toutes asymptotes à une droite, qui est soit l'axe des x , soit une parallèle à cet axe. Cela veut dire que la transformation intégrale de

la nitrobenzine en aniline n'est possible qu'avec une quantité infinie de chlorure chromeux; mais on peut prendre la proportion de produits accessoires aussi faible qu'on le voudra. Au point de vue pratique, on voit que pour les valeurs de n supérieures à 9 les produits accessoires ne sont plus dosables. Je rappelle que, dans mes expériences sur la transformation de la nitrobenzine en aniline, j'ai employé de 9 à 15 Cr^2Cl^2 pour 1^{eq} de nitrobenzine; les résultats obtenus sont donc corrects.

2° La quantité de nitrobenzine transformée en aniline en liqueur neutre croît presque linéairement jusqu'à la valeur $n = 6$, qui correspond théoriquement à une réduction complète; au delà, l'accroissement est plus rapide. Ce changement est bien plus sensible en liqueur acide; en effet, la courbe coïncide presque avec la droite de transformation complète pour $n = 9$, et, pour $n = 6$, la fraction changée en aniline est seulement 0,27.

3° Tous les produits accessoires présentent un maximum de rendement vers $n = 6$, puis ils subissent une chute très rapide, pour devenir indosables avec $n = 9$. Ce phénomène est surtout marqué pour le diamidodiphényle.

4° Les dégagements de chaleur obtenus dans la série II sont plus grands que les termes correspondants de la série I.

Ceci explique que l'équilibre soit différent en liqueur acide et en liqueur neutre. Le système tendant au maximum thermique, il peut se faire que, avec une quantité de réducteur insuffisante pour produire une transformation complète, ce maximum soit atteint, non par l'attaque d'une fraction déterminée de nitrobenzine et sa réduction en aniline, mais par la production d'une quantité moindre d'aniline et par l'attaque d'une quantité plus considérable de nitrobenzine, donnant lieu à des produits intermédiaires.

L'examen des Tableaux I et II nous montre, en effet, qu'en liqueur acide il reste une fraction moindre de nitrobenzol inaltéré.

Pour étudier de plus près le phénomène, supposons que nous traitions 1^{er} de nitrobenzol par 4^{er} de Cr^2Cl^2 en liqueur neutre, il se produit un certain équilibre correspondant au plus grand dégagement de chaleur possible et transformant 0,392 en aniline et 0,023 en hydrazobenzol; mais nous pouvons arriver à un autre résultat. En effet, concevons que nous transformions seulement 0,133 en aniline et 0,282 en hydrazobenzol. Comme il faut seulement 5 Cr^2Cl^2 pour obtenir l'hydrazobenzol, au lieu de 6 Cr^2Cl^2 pour avoir l'aniline, nous pourrions transformer une fraction plus considérable de nitrobenzine, et si alors nous ajoutons de l'acide chlorhydrique, la transformation de l'hydrazobenzol en sel de diamidodiphényle compense, et au delà, la différence qui existe entre la chaleur dégagée pour le changement en chlorhydrate d'aniline et le changement en hydrazobenzol.

Nous n'avons pas tenu compte dans ce raisonnement de la production d'une plus grande quantité de produits azoïques en liqueur acide; ce sera un nouvel appoint à la chaleur de transformation en hydrazobenzol.

5° Lorsque la quantité de chlorure chromeux dépasse la proportion théoriquement nécessaire à une transformation complète en aniline, les produits accessoires s'éliminent rapidement. Or nous avons vu que ces produits, azoxybenzol, azobenzol, hydrazobenzol ou benzidine, ne peuvent en aucun cas être ramenés directement à l'état d'aniline; il faut donc admettre que la réaction n'a pas lieu par degrés successifs, mais que le sens de cette transformation se détermine immédiatement d'après la quantité excédante de protochlorure de chrome. Comme dans tous les équilibres chimiques, il existe un des éléments dont la présence a une influence prédominante; dans le cas qui nous

occupe, le chlorure de chrome peut amener à une réaction pratiquement complète.

Nous arrivons donc à la conclusion suivante : En présence d'une quantité illimitée de chlorure chromeux, la nitrobenzine est transformée d'une façon intégrale en aniline, système qui correspond au plus grand dégagement de chaleur possible, aussi bien en liqueur neutre qu'en liqueur acide.

Avec une quantité limitée de chlorure, il se produit un système mixte, comprenant l'aniline et tous les produits intermédiaires ; les proportions de ces corps sont modifiées par la présence d'un acide, de façon à tendre au maximum thermique.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail, j'ai réalisé un procédé simple pour la combustion des matières volatiles ou altérables dans la bombe calorimétrique.

J'ai déterminé les chaleurs de combustion d'un certain nombre d'amines et de composés azoïques. Je réunirai plus loin les données thermiques que j'en déduis.

J'ai appliqué ces constantes thermiques à l'examen des cas d'isomérisie que présentaient ces amines et aux transpositions moléculaires entre la méthylaniline et la toluidine d'une part, l'hydrazobenzol et la benzidine d'autre part ; j'ai réalisé directement cette dernière transformation dans le calorimètre.

J'ai mesuré les nombres relatifs à la formation et à la dissolution des chlorhydrates de benzidine, et étudié la décomposition de ces sels dans l'eau ; j'ai utilisé une méthode calorimétrique et indiqué un procédé analytique.

Dans la deuxième Partie, j'ai montré que les propriétés réductrices du protochlorure de chrome pouvaient être utilisées pour la transformation de la nitrobenzine en aniline, des composés azoïques en hydrazobenzol.

J'ai généralisé et étendu à l'aniline un procédé de dosage des bases pyridiques.

Une expérience directe m'a fait connaître la chaleur mise en jeu par la transformation de la nitrobenzine en aniline; j'en ai tiré une valeur de la chaleur de formation de l'aniline.

La même réaction m'a permis de transformer l'azobenzol et l'azoxybenzol en hydrazobenzol et de vérifier les données thermiques déduites des chaleurs de combustion.

Enfin, j'ai étudié les équilibres qui se produisent dans la réduction incomplète de la nitrobenzine; j'ai indiqué un procédé qui permet de séparer les composés azoïques de l'aniline et de la nitrobenzine et de doser ces divers produits.

Je réunis ici les principales données thermiques déterminées dans ce travail.

I. — *Chaleurs de formation à partir des éléments.*

$C^{12}H^7Az.$	Aniline liquide.....	— 13	Cal
$C^{14}H^9Az.$	Toluidine ortho liquide..	+ 3,8	
»	» méta liquide..	+ 2,9	
»	» para solide...	+ 9,7	
»	Benzylamine (mono) liq.	— 0,1	
»	Méthylaniline (mono) liq.	— 5,5	
$C^{12}H^{10}Az^2.$	Azobenzol solide.....	— 82,8	
$C^{12}H^{10}Az^2O^2.$	Azoxybenzol solide.....	— 57,1	
$C^{12}H^{12}Az^2.$	Hydrazobenzol solide...	— 57,1	
$C^{12}H^8Az^2.$	Phénylhydrazine.....	— 34,2	
$C^{12}H^{12}Az^2.$	Benzidine.....	— 18,8	
»	Diphényline.....	— 20,7	

II. — *Données thermiques diverses.*

Chaleur spécifique de l'aniline entre	Cal
150° et 14°.....	— 0,464
Chaleur de volatilisation moléculaire	
de l'aniline.....	— 8,6

Chlorhydrate de phénylhydrazine sol.	^{Cal}
$C^{12}H^8Az^2$ liq. + H Cl gaz.	+ 32,2
Dichlorhydrate de benzidine solide	
$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. + 2 H Cl gaz.	+ 48,9
Monochlorhydrate de benzidine solide	
$C^{24}H^{12}Az^2$ sol. + H Cl gaz.	+ 27

III. - *Transformations isomériques.*

Méthylaniline liq. en paratoluidine sol.	^{Cal} -- 15,2
Hydrazobenzol sol. en benzidine sol. . .	-- 38,3

Vu et approuvé :

Paris, le 25 janvier 1889.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 janvier 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 janvier 1889.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

E. HÉBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 janvier 1889.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

ERRATA.

Page	5,	ligne	26,	<i>au lieu de :</i>	$+ 8,823,$	<i>lisez :</i>	$+ 8,803.$
»	6,	»	2,	»	$13^{\text{cal}},$	»	$- 13^{\text{cal}}.$
»	6,	»	21,	»	$\frac{1}{40},$	»	$\frac{1}{300}.$
»	10,	»	15,	<i>ajoutez :</i>	Moyenne $+ 9,016.$		
»	21,	»	2,	<i>au lieu de :</i>	$+ 125^{\text{Cal}}, 7,$	<i>lisez :</i>	$+ 25^{\text{Cal}}, 7.$
»	24,	»	6,	»	$\text{C}^{11}\text{H}^8\text{Az}^2,$	»	$\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^2.$
»	24,	»	10,	»	$\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^2,$	»	$\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^2.$
»	27,	»	29,	»	$+ 8,471,$	»	$+ 8,481.$

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

14975

Quai des Grands-Augustins, 55.
